

POLYMER ELECTRODE, POLYMER ELECTRODE MEMBRANE, AND FUEL BATTERY

Patent Number: JP11116679
Publication date: 1999-04-27
Inventor(s): IWASAKI KATSUHIKO; TERAHARA ATSUSHI; HARADA HIROSHI
Applicant(s):: SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11116679
Application Number: JP19970283875 19971016
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G75/23 ; H01M8/02 ; H01M8/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer electrode capable of exhibiting excellent processability and water resistance and useful for polymer electrolyte membranes for fuel batteries by using a sulfonated polymer produced from a high mol.wt. polymer as a raw material.

SOLUTION: This polymer electrode comprises (A) a sulfonated polymer obtained by sulfonating (e.g. with a sulfonating agent such as fuming sulfuric acid, chlorosulfuric acid in concentrated sulfuric acid) a precursor polymer containing repeating units of the formula, and having a reducing viscosity of 0.6-1.5 dL/g in a 1 w/v% dimethylformamide solution at 25 deg.C. The component A preferably has a sulfonation degree expressed by an ion exchange group equivalent weight of 500-5000 g/mol, and can thereby give fuel battery electrode membranes excellent in water resistance, output performances and mechanical strengths in water-containing states.



Data supplied from the esp@cenet database - 12

TOP

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116679

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 75/23

C 0 8 G 75/23

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-283875

(22) 出願日

平成9年(1997)10月16日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 岩崎 克彦

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 寺原 淳

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 原田 博史

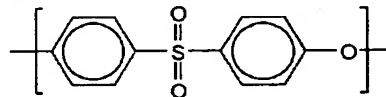
愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 高分子電解質、高分子電解質膜、及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 安価であり、有機溶媒可溶性・熱可塑性であるために成形加工が容易であり、かつ耐水性が高く、高性能な、燃料電池用高分子電解質膜として用いるに好適な高分子電解質を提供すること。さらには、該高分子電解質を用いてなる高分子電解質膜、及び該高分子電解質膜を用いてなる燃料電池を提供すること。

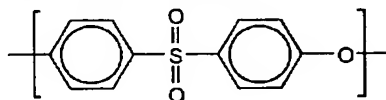


【解決手段】 下記構造式(1)で表わされる繰り返し構造単位を含有する、1w/v%DMF溶液中25℃での還元粘度が0.6~1.5dL/gである前駆体ポリマーを、スルホン化して得られるスルホン化ポリマーを用いてなる高分子電解質、該高分子電解質を膜に転化してなる高分子電解質膜、および、該高分子電解質膜を使用してなる燃料電池にかかるものである。

(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記構造式(1)で表わされる繰り返し構造単位を含有する、1w/v%DMF溶液中25℃での

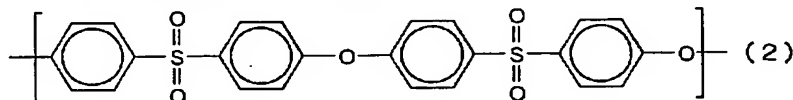


(1)

還元粘度が0.6~1.5dL/gである前駆体ポリマーを、スルホン化して得られるスルホン化ポリマーよりなることを特徴とする高分子電解質。

【請求項2】還元粘度が、0.6~1.2dL/gであることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質。

【請求項3】前駆体ポリマーが、下記構造式(2)で表



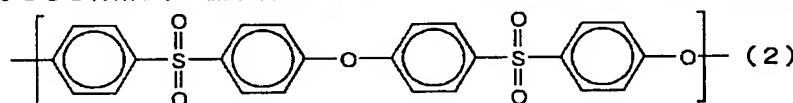
(2)

【請求項4】スルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量が、500~5,000g/molであることを特徴とする請求項3記載の高分子電解質。

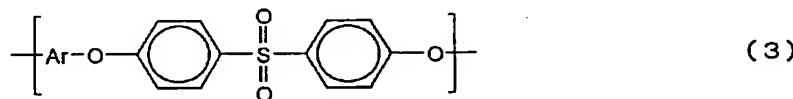
【請求項5】イオン交換基当量重量が、800~1,500g/molであることを特徴とする請求項4記載の

高分子電解質。

【請求項6】前駆体ポリマーが、下記構造式(2)で表される構造単位及び下記構造式(3)で表される構造単位を共に有する共重合体であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質。



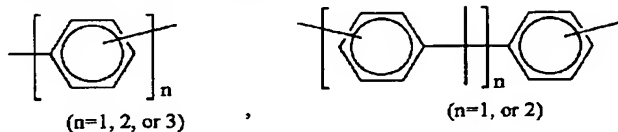
(2)



(3)

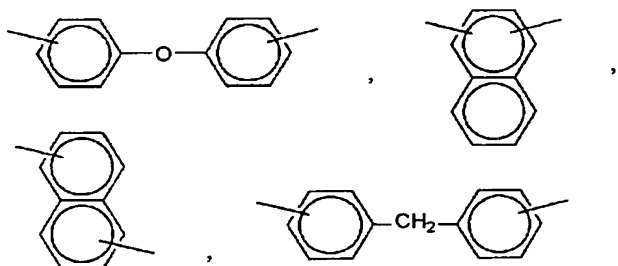
(式中、Arは下記の構造のうち少なくとも一つであ

る。)



(n=1, 2, or 3)

(n=1, or 2)

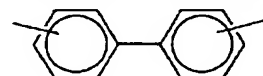


【請求項7】スルホン化ポリマーが、前駆体ポリマーの実質的に前記構造式(3)で表される構造単位のみをスルホン化して得られるスルホン化ポリマーであることを特徴とする請求項6記載の高分子電解質。

【請求項8】スルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量が、500~2,500g/molであることを特徴とする請求項6または7記載の高分子電解質。

【請求項9】イオン交換基当量重量が、550~1,500g/molであることを特徴とする請求項8記載の高分子電解質。

【請求項10】Arが、下記の構造であることを特徴とする請求項6~9のいずれかに記載の高分子電解質。



【請求項11】請求項1~10のいずれかに記載の高分子電解質を、膜に転化してなることを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項12】請求項1~10のいずれかに記載の高分子電解質を、溶液キャスト法、溶融プレス法または溶融

押し出し法により製膜して得られることを特徴とする高分子電解質膜。

【請求項13】請求項11または12記載の燃料電池用高分子電解質膜を使用してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池用に好適な高分子電解質、高分子電解質膜、及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題のクローズアップとともに新エネルギー技術が社会の脚光を浴びようになってきた。燃料電池技術は、これら新エネルギー技術の柱の一つとして数えられており、将来、最も重要なテクノロジーの一つとなるものと期待されている。なかでも電解質にプロトン伝導性の高分子を用いた高分子型燃料電池は、低温における作動性が良好であり、小型軽量化が可能等の特徴から特に注目されている。

【0003】高分子型燃料電池用の高分子電解質としては、例えば超強酸基含有フッ素系高分子であるナフィオン(Nafion、デュボン社の登録商標。以下同様)が知られている。しかし、ナフィオンはフッ素系のポリマーであるため非常に高価であると同時に、燃料電池として使用する際には低保水性のために水分管理を十分にすることがある。また、含フッ素化合物は、合成時および廃棄時に環境への配慮も必要となってくる。そこで、非フッ素系のプロトン伝導性高分子電解質が市場から望まれていた。

【0004】非フッ素系ポリマーをベースとした高分子プロトン伝導体についても既にいくつかの取り組みがなされている。1950年代には、スチレン系の陽イオン交換樹脂が検討された。しかし、ポリスチレン主鎖が燃料電池の動作環境下において十分な安定性がないためか、十分な電池寿命を得るには至らなかった。

【0005】スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を電解質に用いた燃料電池の検討もなされている。スルホン化芳香族ポリエーテルエーテルケトンの合成および特性に関する詳細な報告が、Polymer, vol. 28, 1009 (1987)にある。この中で、有機溶媒に難溶性の芳香族ポリエーテルエーテルケトン(以下、PEEKと略称することがある。)が、高度にスルホン化することにより有機溶媒に可溶となり製膜が容易になることが紹介されている。しかし、これらのスルホン化PEEKは、同時に親水性も向上し、水溶性となったりあるいは吸水時の強度低下などを引き起こす。燃料電池が通常燃料と酸素との反応により水を副生することから、特に、かかるスルホン化PEEKが水溶性となる場合にはそのまま燃料電池用電解質へ利用するには適さない。スルホン化PEEKの電解質に関する特開平6-93114号公報

には、ポリマー合成時に架橋を起こし得る官能基を導入し、製膜後にこの官能基を架橋するプロセスを入れることにより、強度的にも優れた電解質が得られることが記載されているが、架橋プロセスが必要である。

【0006】Polymeric Materials Science and Engineering, 68, 122-123 (1993). および米国特許第5271813号明細書には、芳香族ポリエーテルスルホンのスルホン化物が水の電気分解装置の電解質として利用できることが記載されている(ここでポリエーテルスルホンとして用いられているUDELP-1700は、通常、ポリスルホン(以降、PSFと略称することがある。)に分類されるポリマーである。)。しかし、これらのポリマーのスルホン化物の一次構造やイオン交換基当量重量などの諸物性に関する記載はまったく無い。PSFは、その分子の繰返し構造単位に非常にスルホン化されやすいジフェニルプロパン単位を有するため、得られたスルホン化PSFはスルホン化度が高く吸水率が高く、水に溶解しないようにするのは困難であった。

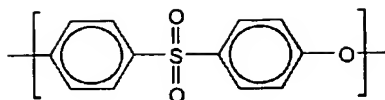
【0007】Journal of Membrane Science, 83, 211-220 (1993). にはPSF(UDELP-1700)やPESのスルホン化物について記載されている。それには、スルホン化PSFは完全に水溶性となってしまう、電解質としての評価ができないとされている。また、スルホン化PESについては水溶性とならないけれども、高吸水率の問題から架橋構造の導入を提案している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これら従来の技術においては、得られる電解質が高価であったり、製造や成形加工が困難もしくは煩雑であったり、耐水性が不足して強度が不十分である等の問題点があった。本発明の目的は、安価であり、有機溶媒可溶性・熱可塑性であるために成形加工が容易であり、かつ耐水性が高く、高性能な、燃料電池用高分子電解質膜として用いるに好適な高分子電解質を提供することにある。さらには、該高分子電解質を用いてなる高分子電解質膜、及び該高分子電解質膜を用いてなる燃料電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】このような事情をみて、本発明者らは鋭意研究の結果、スルホン化ポリマーの原料ポリマーとして高分子量のポリマーを用いることにより、スルホン化後に得られるポリマーの耐水性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、下記構造式(1)で表わされる繰返し構造単位を含有する、1w/v%DMF溶液中25℃での還元粘度が0.6~1.5dL/gである前駆体ポリマーを、スルホン化して得られるスルホン化ポリマーを用いてなる高分子電解質、該高分子電解質を膜に転化してなる高分子電解質膜、および、該高分子電解質膜を使用してなる燃料電池にかかるものである。



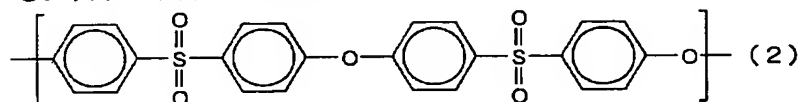
(1)

【0010】

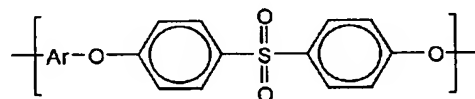
【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳しく説明する。本発明で使用する前駆体ポリマーは分子量の高いものであり、1w/v%DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)溶液中25℃での還元粘度が、0.6~1.5dL/g、好ましくは0.6~1.2dL/g、さらに好ましくは0.7~1.0dL/gである。該還元粘度が0.6dL/gより低いとスルホン化後に得られるポリマーの耐水性が不十分となることがあり、また該還元粘度が1.5dL/gより高いと成形加工が困難とな

ることがあり、それぞれ好ましくない。

【0011】本発明で使用する前駆体ポリマーは、上記の構造式(1)で表される繰返し構造単位を含有するポリマーであり、好ましくは、下記構造式(2)で表される繰返し構造からなる重合体(以後、PESホモポリマーと称することがある。)、または、下記構造式(2)で表される構造単位および下記構造式(3)で表される構造単位を共に有する共重合体(以後、共重合PESと称することがある。)である。



(2)



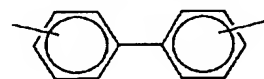
(3)

【0012】該PESホモポリマーをスルホン化する方法、すなわちスルホン酸基(-SO₃H)を導入する方法としては、たとえば特開平2-16126号公報あるいは特開平2-208322号公報等に記載の方法が公知である。具体的には、例えば、PESホモポリマーを濃硫酸中にて、クロロ硫酸あるいは発煙硫酸といったスルホン化剤と反応させることによりスルホン化する。スルホン化剤にはPESホモポリマーをスルホン化するものであれば特に制限はなく、上記以外にも三酸化硫黄等を使用することができる。スルホン化の度合いは、スルホン化剤の使用量、反応温度および反応時間により、制御できる。

【0013】PESホモポリマーのスルホン化の度合いは、イオン交換基当量重量が500~5000g/molであることが好ましい。より好ましくは800~1500g/molであり、さらに好ましくは1000~1500g/molである。イオン交換基当量重量が、500g/molより低いと、燃料電池用電解質膜として使用する際に、十分な該スルホン化ポリマーの耐水性および含水時の機械的強度が得られず、5000g/molより高いと出力性能が低下することがあるのでそれぞれ好ましくない。ここで、イオン交換基当量重量とは導入されたスルホン酸基単位モルあたりのスルホン化ポリマーの重量である。スルホン化されたPESホモポリマーのイオン交換基当量重量は、¹H-NMRスペクトロスコピー、元素分析、非水滴定(規定液：カリウムメトキシドのベンゼン・メタノール溶液)等により測定が可能である。試料の純度によらずイオン交換基当量重量の測定が

可能であることから、¹H-NMRスペクトロスコピーが好ましい方法である。

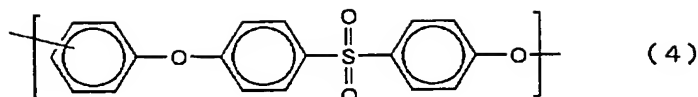
【0014】該共重合PESにおける構造式(3)で表される構造単位において、Arは上記の2価の芳香族基であり、好ましくは下記の構造のものである。



【0015】かかる共重合PESの合成方法は、たとえば特公昭62-28169号公報記載の方法等が公知である。

【0016】該共重合PESをスルホン化する際には、上記構造式(2)で表される構造単位および上記構造式(3)で表される構造単位の内、実質的に構造式(3)で表される構造単位のみをスルホン化することが容易であり、好ましい。

【0017】該共重合PESをスルホン化する方法としては、たとえば特公昭61-36781号公報、特公平2-17571号公報や特公平1-54323号公報に記載の方法が公知である。特公昭61-36781号公報においては、上記構造式(2)で表される構造単位及び下記構造式(4)で表される構造単位を有する共重合体を濃硫酸によりスルホン化する方法が記載されている。具体的には、該共重合体を濃硫酸に溶解し、室温にて数時間攪拌することで、下記構造式(4)で表される構造単位のみが選択的にスルホン化できることが記載されている。



【0018】該共重合PESをスルホン化する際に用いるスルホン化剤には、特に制限はないが、上記構造式(3)で表される構造単位のみを選択的かつ定量的にスルホン化し得る濃硫酸を用いるのが好ましい。

【0019】該共重合PESのスルホン化の割合は、イオン交換基当量重量が500～2,500g/molであり、さらに好ましくは550～1,500g/molである。イオン交換基当量重量が、500g/molより低いと、燃料電池用電解質膜として使用する際に、十分な該スルホン化ポリマーの耐水性および含水時の機械的強度が得られず、2,500g/molより高いと燃料電池とした際の出力性能が低下することがあるのでそれぞれ好ましくない。

【0020】なお、該共重合PESのイオン交換基当量重量は、たとえば特公平1-52866号公報に記載の酸塩基滴定法等により測定が可能である。具体的には、測定しようとするスルホン化ポリマーを密閉できるガラス容器中に精秤(a(グラム))し、そこに過剰量の塩化カルシウム水溶液を添加して一晩攪拌する。系内に発生した塩化水素を0.1Nの水酸化ナトリウム標準水溶液(力価f)にて、指示薬にフェノールフタレインを用いて滴定(b(ml))する。以上の測定値からイオン交換基当量重量(g/mol)は下式より求められる。イオン交換基当量重量=(1000×a)÷(0.1×b×f)

【0021】該共重合PESのイオン交換基当量重量を500～2,500g/molに制御してスルホン化する方法としては、該共重合PESの上記構造式(2)と上記構造式(3)で表される構造単位の共重合比を制御する方法を用いることができる。

【0022】該共重合PESのスルホン化に際しては、通常、上記構造式(3)で表される構造単位の中でもスルホン基(-SO₂-)と隣接しない芳香環、即ち構造式(3)中のArで表されるユニットにのみ実質的にスルホン酸基(-SO₃H)が導入される。導入されるスルホン酸基の個数は、該芳香環のポリマー主鎖中での結合位置がオルト位またはパラ位の場合は該芳香環1個につき最高1個、該芳香環がメタ位にてポリマー主鎖中に結合している場合は該芳香環1個につき最高2個である。よって、該芳香環のポリマー主鎖中での結合位置により、同じ分子量のポリマーでもスルホン化度(イオン交換基当量重量)の異なるスルホン化ポリマーを得ることができる。即ち本発明においては、目的とするスルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量が決定されれば、それに見合った共重合比および、それに見合ったArユニットの結合位置の共重合PESを選択あるいは合成し、定量的

にスルホン化することで、目的とするスルホン化ポリマーを得ることができる。

【0023】高分子電解質は燃料電池用として使用する際には、通常、膜に転化して使用される。スルホン化ポリマーを膜へ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法(溶液キャスト法)あるいは熔融状態より製膜する方法(熔融プレス法あるいは熔融押し出し法など)等が可能である。具体的には前者については、たとえばポリマーをN,N-ジメチルホルムアミド溶液よりガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜することができる。製膜に用いる溶媒は、スルホン化ポリマーを溶解し、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルなどが好適に用いられる。

【0024】膜の厚みは、特に制限はないが10～200μmが好ましい。実用に耐える膜の強度を得るには10μmより厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには200μmより薄い方が好ましい。膜厚は、溶液キャスト法では溶液濃度あるいは基板への塗布厚により制御でき、熔融プレス法あるいは熔融押し出し法ではスペーサー厚、ダイギャップ、引き取り速度などにより制御できる。

【0025】また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤、等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

【0026】燃料電池用として用いる際の電極活物質には、特に制限はなく、高分子電解質型燃料電池用の活物質として公知のものを使用できる。たとえば白金触媒、白金-ルテニウム触媒あるいはそれらの担持体などが挙げられる。電解質と電極の接合法についても特に制限はなく、公知の方法(例えば、電気化学, 53, 269 (1985). 記載の化学メッキ法, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, 135(9), 2209 (1988). 記載のガス拡散電極の熱プレス接合法など)を適用することが可能である。

【0027】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各物性の測定条件は次の通りである。

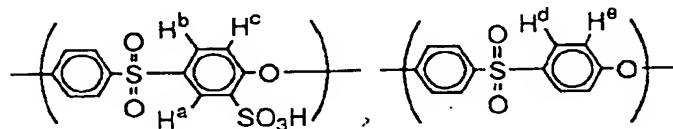
【0028】(1)イオン交換基当量重量 (スルホン

化したPESホモポリマーの¹H-NMRによる測定法)
 スルホン化したPESホモポリマーを精製、乾燥した
 後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解し、200 MHz
¹H-NMRスペクトロスコピー {ブルカー (Bruker) 社製AC
 200P} により測定した。¹H-NMRスペクトルより、下記
 の構造式中H^aに起因する8.2~8.5 ppmのシグナルの

$$s \div (S + s) = x \div \{4(1 - x) + 3 \times x\} \quad (1)$$

$$[\text{イオン交換基当量重量}] = (232 + 80 \times 2 \times x) \div (2 \times x) \quad (2)$$

【0030】



【0031】(2) 燃料電池出力性能

電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素/酸素を用い、共に1気圧の圧力にて、23℃の水バブラーを通して加湿した後、評価セルに供給した。ガス流量は、水素60ml/min、酸素40ml/min、セル温度は、23℃とした。電池出力性能は、H201B充放電装置(北斗電工社製)により評価した。

【0032】実施例1

PESホモポリマー、スミカエクスセル PES7300P (1w/v%DMF溶液の25℃における還元粘度: 0.74dl/g)を、100℃にて一晩減圧乾燥した。温度計、窒素導入管、滴下ロートおよび攪拌機を備えた500ml丸底フラスコに、25gのPESホモポリマーと濃硫酸125mlを仕込み、窒素気流下、室温にて一晩攪拌して均一な溶液とした。この溶液に、窒素気流下、攪拌しながら、滴下ロートより47.5mlのクロロ硫酸を添加した。滴下開始後しばらくはクロロ硫酸が濃硫酸中の水分と激しく反応して発泡するためゆっくりと滴下し、発泡が穏やかになった後は5分以内に滴下を完了させた。滴下完了後の反応溶液を、25℃にて3.5時間攪拌してスルホン化を実施した。反応溶液を15リットルの脱イオン水にゆっくりと滴下することでスルホン化ポリエーテルスルホンを析出させ、ろ過回収した。析出した沈殿は、ミキサーによる脱イオン水洗浄と吸引ろ過による回収操作を、洗液が中性になるまで繰り返した後、80℃にて一晩減圧乾燥した。得られたスルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量は960g/molであった。

【0033】該ポリマーは、N-メチルピロリドン溶液よりガラス基板上に流延塗布し、80℃にて徐々に減圧

面積(s)と他の芳香族領域のプロトン(H^b、H^c、H^d、H^e)に起因する6.8~8.2 ppmのシグナルの面積(S)より、下式(1)よりベンゼン環1個あたりのスルホン酸基の導入量(x)を算出した。イオン交換基当量重量は下式(2)より求められる。

【0029】

度を上げながら一晩減圧乾燥後、さらに150℃に昇温して3時間減圧乾燥し、完全に溶媒を除去した。得られた膜は、淡褐色透明の柔軟な膜であり、厚みは60μmであった。該膜を直径30mmφに打ち抜いた後、ガス拡散電極を熱プレス接合し、燃料電池評価に用いた。ガス拡散電極には、0.38mg/cm²の白金を担持させた米国E-TEK Inc.製電極を使用した。20mmφに打ち抜いたガス拡散電極に、接合剤として5wt%ナフィオン溶液(米国アルドリッチ社、低級アルコール/水混合溶媒)0.1mlを均一に含浸させ、80℃にて2時間減圧乾燥して溶媒を除去した。該電極は、沸騰した脱イオン水中に2時間浸漬することで、接合剤部分に吸水させた。同様にして電解質膜も吸水させた。電極および電解質膜は、水中より取り出し、表面に付着した水分を除いた後、電極2枚で電解質膜を電極の触媒面が電解質側に向くようにして挟み、80℃、80kgf/cm²にて90秒間プレスし、電極接合体とした。得られた電極接合体を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。得られた電流密度-電圧プロットを図1に示す。図1より、燃料電池として動作することが確かめられた。

【0034】比較例1

PESホモポリマー、スミカエクスセル PES5200P (1w/v%DMF溶液の25℃における還元粘度: 0.52dl/g)を用い、表1に示した条件以外は実施例1と同様にしてスルホン化した。得られたスルホン化ポリマーのイオン交換基当量重量および溶媒キャスト製膜にて得られた膜の厚みを表1にまとめた。このスルホン化ポリマーは沸騰水に溶解した。

【0035】

【表1】

	スルホン化反応条件			イオン交換基 当量重量 (g/mol)	膜厚 (μm)
	クロロ硫酸添 加量(ml)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反応時間 (時間)		
実施例 1	47.5	25	3.5	960	60
比較例 1	48	25	15	870	110

【0036】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明において、安価で合成が容易であり、耐水性が高く、かつ出力性能が高い燃料電池用高分子電解質、その製造方法、及び該高分子電解質を用いる燃料電池を提供することがで

きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における燃料電池出力性能を示す電流密度-電圧プロットである。

【図1】

